



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Almacenamiento de energía solar mediante reacciones
fotoquímicas

Autor/es

ANA CLEMENTE MUES

Director/es

DIEGO SAMPEDRO RUIZ y MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ BARRANCO ,

Facultad

Facultad de Ciencia y Tecnología

Titulación

Grado en Química

Departamento

QUÍMICA

Curso académico

2018-19



Almacenamiento de energía solar mediante reacciones fotoquímicas, de ANA CLEMENTE MUES

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor, 2019

© Universidad de La Rioja, 2019

publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es

ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA SOLAR MEDIANTE REACCIONES FOTOQUÍMICAS

STORAGE OF SOLAR ENERGY THROUGH PHOTOCHEMICAL REACTIONS



**UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA**

ANA CLEMENTE MUES

GRUPO DE FOTOQUÍMICA

Tutores:

Miguel Ángel Rodríguez Barranco

Diego Sampedro Ruiz

Trabajo de Fin de Grado - Grado en Química - Junio 2019

ÍNDICE

Abreviaciones.....	5
1. Resumen.....	9
2. Introducción.....	13
3. Objetivos.....	21
4. Antecedentes.....	25
4.1 Norbornadienos.....	25
4.2 Oxanorbornadienos.....	26
4.3 Azanorbornadienos.....	27
5. Resultados y discusión.....	31
5.1 Síntesis de azanorbornadienos.....	31
5.2 Irradiación de azanorbornadienos.....	36
6. Conclusiones.....	41
7. Parte experimental.....	45
7.1 Síntesis de sistemas azanorbornadiénicos.....	45
8. Anexos.....	49
8.1 RMN.....	49
8.2 Espectros de masas.....	51

Abreviaciones

d	Doblete (RMN)
s	Singlete (RMN)
J	Constante de acoplamiento
nm	Nanómetros
ppm	Partes por millón
RMN ¹H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN ¹³C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono - 13
δ	Desplazamiento químico
λ	Longitud de onda
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
mg	Miligramo
h	Hora
mL	Mililitro
mmol	Milimol
UV	Ultravioleta

1. RESUMEN

Resumen

En este trabajo se lleva a cabo el estudio de la viabilidad de emplear azanorbornadienos como sistemas MOST como alternativa para el almacenamiento de energía solar. Estos compuestos son análogos nitrogenados del norbornadieno, y actualmente no se ha encontrado en la bibliografía ningún ejemplo de ellos como sistemas MOST.

Para conseguir nuestro objetivo, se ha realizado, en primer lugar, la preparación de azanorbornadienos bajo distintas condiciones de reacción, con el fin de optimizar el rendimiento del proceso. Tras llevar a cabo la síntesis, se ha efectuado un estudio de su viabilidad como sistemas moleculares para comprobar si pueden ser utilizados para el almacenamiento de energía solar térmica.

Abstract

In this work, the viability study of using azanorbornadienes as MOST systems as an alternative for the storage of solar energy is carried out. These compounds are derivatives of norbornadiene, and at present no example of them has been found in the literature as MOST systems.

To achieve our goal, several examples of azanorbornadienes have been synthesized under different reaction conditions to optimize the performance of the process. After carrying out the synthesis, a viability study is carried out as molecular systems to check if they can be used for the storage of solar thermal energy.

2. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de la producción de energía primaria actual (81%) se basa en combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón, mientras que la energía nuclear (5,8%) y la hidroeléctrica (2,2%) son mucho menos importantes. Otras fuentes de energía renovable (eólica, fotovoltaica y solar térmica) suman un 0,7%.¹ El creciente consumo de energía basado en cantidades finitas de combustibles fósiles no es sostenible: en primer lugar, debido a problemas de disponibilidad y, en segundo lugar, los problemas con la contaminación podrían crear daños irreversibles en el planeta. Por lo tanto, el desarrollo de tecnologías de energía renovable a gran escala y con capacidad de recuperación es un requisito para la sostenibilidad de la sociedad a nivel mundial. La energía hidroeléctrica y las turbinas eólicas ya están implementadas a gran escala, pero las limitaciones en su ubicación geográfica implican que estas tecnologías por sí solas no pueden producir la salida de energía necesaria.² Por otro lado, las tecnologías de energía solar en forma de energía fotovoltaica han experimentado un desarrollo impresionante durante las últimas décadas.³ Como una fracción mayor de la producción de energía proviene de la energía solar, ésta es muy importante para satisfacer las crecientes demandas energéticas de la sociedad, al igual que la necesidad de nuevos enfoques para su captura, almacenamiento y conversión.⁴

Las tecnologías para almacenar energía eléctrica o energía térmica no se han implementado a gran escala debido al alto coste y/o al limitado tiempo de almacenamiento de energía.^{2,5,6} El almacenamiento de energía solar en forma de enlaces químicos energéticos se está estudiando actualmente utilizando varios enfoques, como la división de agua fotoinducida, la reducción de CO,^{7,8} la reducción de CO₂^{7,8} y otros enfoques biológicos.^{8,9,10}

¹ a) *Organic Synthesis and Molecular Engineering*, First Edition. M. B. Nielsen, Ed. (2014) John Wiley & Sons, Inc. b) Agency, I. E. (2010). *Key World Energy Statistics 2010*.

² Lindley, D. (2010). *Nature*, 463, 18–20.

³ Wolden, C. A., Kurtin, J., Baxter, J. B., Repins, I., Shaheen, S. E., Torvik, J. T., Rockett, A. A., Fthenakis, V. M., Aydil, E. S. (2011). *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 29, 030801.

⁴ C.-L. Sun, C. Wang, R. Boulatov. (2019). *ChemPhotoChem*, 3, 1-17.

⁵ Cook, T. R., Dogutan, D. K., Reece, S. Y., Surendranath, Y., Teets, T. S., Nocera, D. G. (2010). *Chemical Reviews*, 110, 6474–6502.

⁶ Armand, M., Tarascon, J. M. (2008). *Nature*, 451, 652–657.

⁷ Lewis, N. S., Nocera, D. G. (2006). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 15729–15735.

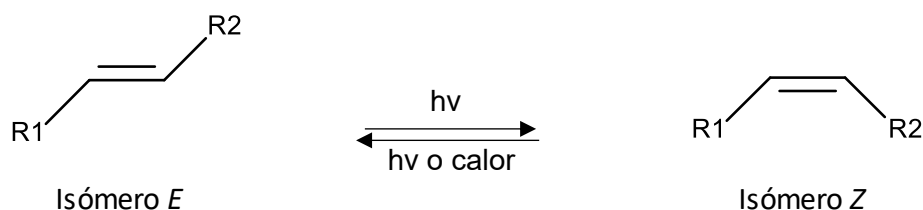
⁸ Blankenship, R. E., Tiede, D. M., Barber, J., Brudvig, G. W., Fleming, G., Ghirardi, M., Gunner, M. R., Junge, W., Kramer, D. M., Melis, A., Moore, T. A., Moser, C. C., Nocera, D. G., Nozik, A. J., Ort, D. R., Parson, W. W., Prince, R. C., Sayre, R. T. (2011). *Science*, 332, 805–809.

⁹ Fukuzumi, S. (2008). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1351–1362.

¹⁰ Larkum, A. W. D., Ross, I. L., Kruse, O., Hankamer, B. (2012). *Trends in Biotechnology*, 30, 198–205.

En este trabajo, estudiaremos un enfoque relacionado, pero hasta ahora mucho menos explorado, en el que el almacenamiento de energía solar se produce en sistemas moleculares mediante reacciones fotoquímicas. La fotoquímica es la rama de la ciencia que se encarga del estudio de las transformaciones químicas provocadas por la absorción de luz visible o radiación UV. En los procesos fotoquímicos tiene lugar una reacción química en la que un fotón es absorbido por un átomo o molécula, provocando una transición electrónica a estados excitados, aumentando así la reactividad.¹¹

La implementación química más común del almacenamiento de energía solar térmica molecular consiste en el empleo de interruptores moleculares. Los interruptores moleculares son cromóforos orgánicos u organometálicos que sufren una transformación química reversible al absorber la luz (Esquema 1).¹² En este caso, las secuencias de reacción química fotoinducida se utilizan para almacenar grandes cantidades de calor en sistemas moleculares (almacenamiento en ciclo cerrado)¹³ y también en sistemas moleculares de almacenamiento de energía solar térmica (MOST, Molecular Solar-Thermal Energy Storage).¹⁴



Esquema 1. Fotoisomerización de un interruptor molecular y conversión inversa.

En los sistemas MOST, una molécula fotoactiva (el precursor) se expone a los fotones y, por lo tanto, se transforma fotoquímicamente en un fotoisómero de alta energía, que idealmente debería tener una vida útil larga. Usando estímulos externos, como el calor o la catálisis, la energía almacenada en el fotoisómero se puede recuperar de forma controlada junto con la regeneración del precursor. En la figura 1, el precursor **A** se activa primero por un fotón para isomerizarse en un fotoisómero **B** de alta energía. La diferencia en energía entre el precursor y el fotoisómero se obtiene como energía almacenada. La estabilidad a largo plazo del fotoisómero está determinada por la barrera de energía para la conversión inversa, E_a . La reconversión a **A** se logra mediante la activación térmica o la catálisis.¹³

¹¹ Engel, M & Reid, P. (2006). *Química Física*. Pearson Educación S.A., Madrid.

¹² Lennartson, A., Roffey, A., Moth-Poulsen, K. (2015). *Tetrahedron Letters*, 56, 1457-1465.

¹³ Kucharski, T. J., Tian, Y. C., Akbulatov, S., Boulatov, R. (2011). *Energy and Environmental Science*, 4, 4449-4472.

¹⁴ Moth-Poulsen, K., Coso, D., Börjesson, K., Vinokurov, N., Meier, S., Majumdar, A., Vollhardt, K. P. C., Segalman, R. A. (2012). *Energy and Environmental Science*, 5, 8534-8537.

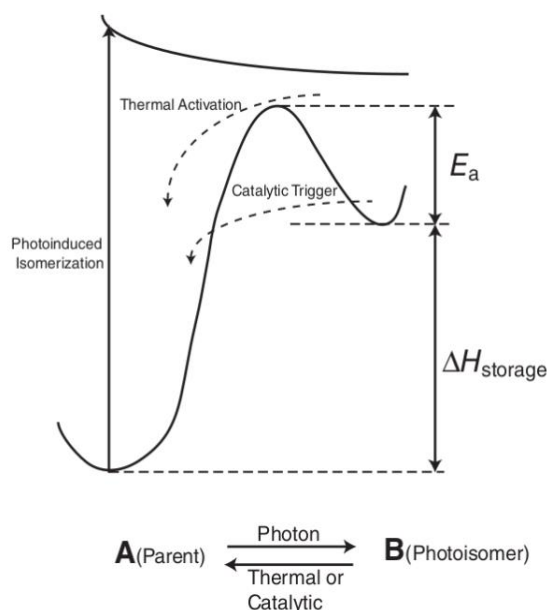


Figura 1. Perfil general de energía para un sistema MOST.

En la bibliografía aparecen descritas distintas propuestas de reacciones de isomerización fotoquímica y sistemas moleculares empleados para MOST, con el fin de optimizar las propiedades moleculares. Los sistemas químicos propuestos para el almacenamiento de energía solar térmica son: estilbenos,^{15,16} antraquinonas,¹⁷ antracenos,¹⁸ limoneno,¹⁹ norbornadieno-quadriciclanos (NQ),²⁰⁻²⁶ fulvalenos dirutenio²⁷⁻³⁰ y sistemas

¹⁵ Bastianelli, C., Caia, V., Cum, G., Gallo, R., Mancini, V. (1991). *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions*, 2, 679–683.

¹⁶ Caia, V., Cum, G., Gallo, R., Mancini, V., Pitoni, E. (1983). *Tetrahedron Letters*, 24, 3903–3904.

¹⁷ Miki, S., Matsuo, K., Yoshida, M., Yoshida, Z. (1988). *Tetrahedron Letters*, 29, 2211–2214.

¹⁸ Jones, G., Reinhardt, T. E., Bergmark, W. R. (1978). *Solar Energy*, 20, 241–248.

¹⁹ Ndiaye, S. A., Aaron, J. J., Garnier, F. (1986). *Journal of Photochemistry*, 35, 389–394.

²⁰ Maruyama, K., Terada, K., Yamamoto, Y. (1981). *Chemistry Letters*, 10, 839–842.

²¹ Canas, L. R., Greenberg, D. B. (1985). *Solar Energy*, 34, 93–99.

²² Maruyama, K., Tamiaki, H., Kawabata, S. (1985). *The Journal of Organic Chemistry*, 50, 4742–4749.

²³ Yoshida, Z. (1985). *Journal of Photochemistry*, 29, 27–40.

²⁴ Bren, V. A., Dubonosov, A. D., Minkin, V. I., Chernoiyanov, V. A. (1991). *Uspekhi Khimii*, 60, 913–948.

²⁵ Nagai, T., Takahashi, I., Shimada, M. (1999). *Chemistry Letters*, 28, 897–898.

²⁶ Dubonosov, A. D., Bren, V. A., Chernoiyanov, V. A. (2002). *Uspekhi Khimii*, 71, 1040–1050.

²⁷ Boese, R., Cammack, J. K., Matzger, A. J., Pflug, K., Tolman, W. B., Vollhardt, K. P. C., Weidman, T. W. (1997). *Journal of the American Chemical Society*, 119, 6757–6773.

²⁸ Kanai, Y., Srinivasan, V., Meier, S. K., Vollhardt, K. P. C., Grossman, J. C. (2010). *Angewandte Chemie—International Edition*, 49, 8926–8929.

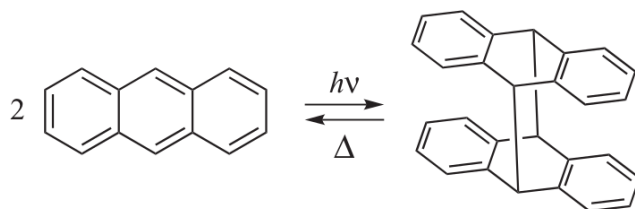
²⁹ Vollhardt, K. P. C., Weidman, T. W. (1983). *Journal of the American Chemical Society*, 105, 1676–1677.

³⁰ Zhu, B. L., Miljanic, O. S., Vollhardt, K. P. C., West, M. J. (2005). *Synthesis-Stuttgart*, 3373–3379.

inorgánicos como el tetroxido de dinitrogeno (N_2O_4 a NO_2),³¹ cloruro de nitrosilo (NOCl a NO y Cl_2)^{32,33} y secado de zeolitas.^{34,35} Recientemente, el uso de nanotubos de carbono funcionalizados con azobencenos también se ha propuesto como un material para el almacenamiento de energía solar.³⁶ Centrándonos en los sistemas moleculares, algunos de los sistemas más ampliamente estudiados se describen a continuación:

• Antracenos

La fotodimerización del antraceno se sugirió como un método para convertir la luz en energía química desde 1909.¹² El antraceno dimeriza mediante una reacción de cicloadición fotoinducida $[4 + 4]$, que es reversible cuando el dímero se expone al calor o se irradia por debajo de 300 nm. La energía y la reversibilidad de esta reacción llevaron a sugerir que los antracenos podrían usarse para el almacenamiento de energía de fotones (Esquema 2).¹⁸



Esquema 2. Dimerización del antraceno inducida por la luz.

Jones *et al.* estudiaron la reacción de dimerización y midieron los rendimientos cuánticos y las entalpías de almacenamiento para una serie de derivados de antraceno unidos. El antraceno no sustituido dimeriza con un rendimiento cuántico de 0,3 en soluciones altamente concentradas, y el sistema posee una entalpía de almacenamiento de 65 kJ/mol. Al agregar agentes dadores y aceptores al antraceno, la entalpía de almacenamiento podría aumentar hasta 84 kJ/mol.¹⁸

• Estilbenos

Los estilbenos (Figura 2) son compuestos orgánicos que se someten a una fotoisomerización $E - Z$ cuando se exponen a la luz en el rango de 300 a 700 nm, lo que los convierte en compuestos interesantes con respecto al almacenamiento de energía

³¹ Ragaini, V. (1982). *Solar Energy*, 29, 535–540.

³² Marcus, R. J., Wohlers, H. C. (1960). *Industrial and Engineering Chemistry*, 52, 825–826.

³³ Marcus, R. J., Wohlers, H. C. (1961). *Solar Energy*, 5, 44–57.

³⁴ Shigeishi, R. A., Langford, C. H., Hollebone, B. R. (1979). *Solar Energy*, 23, 489–495.

³⁵ Tchernev, D. I. (2001). *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, 45, 589–617.

³⁶ Kolpak, A. M., Grossman, J. C. (2011). *Nano Letters*, 11, 3156–3162.

solar, ya que algunos derivados absorben la luz en la parte visible del espectro solar. Sin embargo, un inconveniente importante es la baja entalpía de almacenamiento asociada con esta isomerización, solo 5 kJ/mol para el estilbena no sustituido. Manchini *et al.* han descubierto que algunas moléculas similares al estilbena poseen entalpías de almacenamiento altas en su conversión *Z/E* al introducir diferentes grupos funcionales.¹² La introducción de grupos alquilo en el anillo de benceno desestabiliza la forma *Z*, obteniéndose una entalpía de almacenamiento mayor cuando se pasa de grupos fenilo no sustituidos ($\Delta H_{\text{almacenamiento}} = 5 \text{ kJ/mol}$) a grupos fenilo tetrasustituidos ($\Delta H_{\text{almacenamiento}} = 55 \text{ kJ/mol}$) (Figura 2). La diferencia de energía entre los isómeros *Z* y *E* mejora cuando introducimos un grupo amino ($\Delta H_{\text{almacenamiento}} = 18 \text{ kJ/mol}$) o un grupo naftilo ($\Delta H_{\text{almacenamiento}} = 20 \text{ kJ/mol}$) en el resto benceno. Se cree que los grupos aminofenilo y naftilo estabilizan la forma *E* de las moléculas debido a la deslocalización electrónica, y desestabilizan la forma *Z* debido al impedimento estérico.¹⁵ Cuando los efectos electrónicos y estéricos son favorables se logra una $\Delta H_{\text{almacenamiento}} = 104 \text{ kJ/mol}$, que es comparable a la energía de un enlace químico covalente.

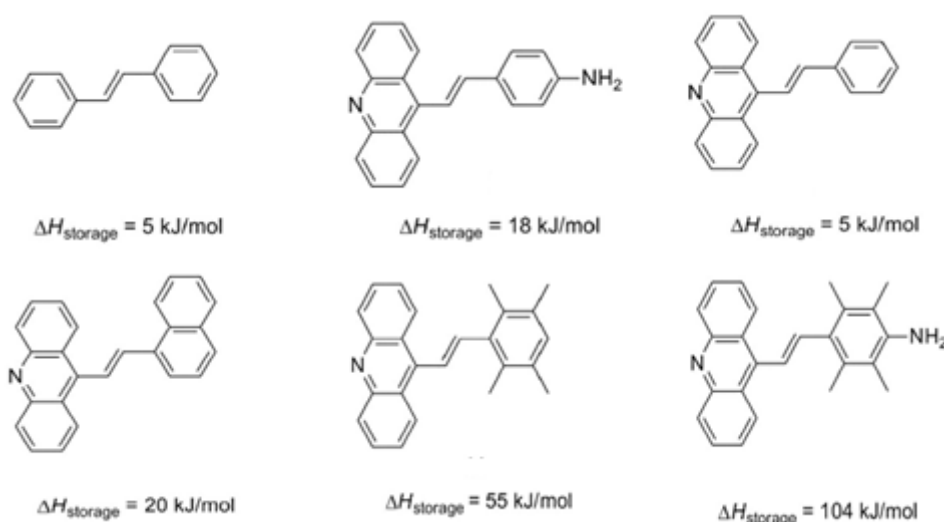
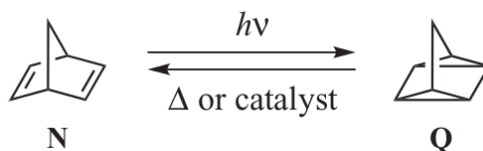


Figura 2. Entalpía de almacenamiento de isomerización *E/Z* de moléculas similares a estilbena.

• Norbornadieno-Quadriciclano

El sistema de norbornadieno es el sistema MOST más ampliamente estudiado hasta la fecha. El norbornadieno no es un producto natural, pero se produjo por primera vez de forma sintética a principios de la década de 1950. Los norbornadienos están ahora disponibles a través de las reacciones de Diels-Alder entre ciclopentadienos y acetilenos.¹²

La isomerización fotoinducida del enlace en la conversión del norbornadieno a cuadriciclano, observada por Dauben y Cargill en 1961³⁷ en el sistema no sustituido, y por Crystol y Snell para el derivado sustituido con carboxilo,³⁸ ha sido ampliamente estudiada. Se ha encontrado que la reacción de cicloadición intramolecular fotoinducida [2 + 2] se desarrolla con^{39,40} y sin³⁷ fotosensibilizadores auxiliares (Esquema 3).⁴¹



Esquema 3. Isomerización fotoinducida y conversión inversa del sistema norbornadieno (N) – quadriciclano (Q).

El sistema NQ no sustituido presenta una alta entalpía de almacenamiento (96 KJ/mol).⁴² Además, tanto el norbornadieno como el cuadriciclano son líquidos a temperatura ambiente, lo que es una ventaja desde la perspectiva de la implementación del dispositivo.

Los retos asociados con el sistema son la falta de robustez, un bajo rendimiento cuántico en ausencia de sensibilizadores y la necesidad de irradiar fotones UV por debajo de 300 nm para convertir el norbornadieno en cuadriciclano.⁴³ Esto significa que prácticamente no hay fotoconversión en condiciones naturales de irradiación solar.⁴⁴

Una variante de estos sistemas lo constituyen sus análogos oxigenados, los oxanorbornadienos, que también han sido utilizados en isomerizaciones oxanorbornadienos-oxacudriciclanos.

Por otra parte, no se ha encontrado ningún ejemplo del empleo de los sistemas azanorbornadiénicos, que son análogos nitrogenados del norbornadieno, en procesos de isomerización a azacudriciclanos. Teniendo en cuenta estos antecedentes, nos hemos centrado en el estudio menos explorado de estos sistemas.

³⁷ Dauben, W. G., Cargill, R. L. (1961). *Tetrahedron*, 15, 197–201.

³⁸ Crystol, S. J., Snell, R. L. (1958). *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1950–1952.

³⁹ Hammond, G. S., Turro, N. J., Fischer, A. (1961). *Journal of the American Chemical Society*, 83, 4674–4675.

⁴⁰ Hammond, G. S., Turro, N. J., Wyatt, P., Deboer, C. D. (1964). *Journal of the American Chemical Society*, 86, 2532–2533.

⁴¹ Smith, C. D. (1988). *Organic Syntheses*, 50, 962–964.

⁴² Harel, Y., Adamson, A. W., Kutal, C., Grutsch, P. A., Yasufuku, K. (1987). *Journal of Physical Chemistry*, 91, 901–904.

⁴³ Dilling, W. L. (1966). *Chemical Reviews*, 66, 373–393.

⁴⁴ Nagai, T., Shimada, M., Nishikubo, T. (2001). *Chemistry Letters*, 2001, 1308–1309.

3. OBJETIVOS

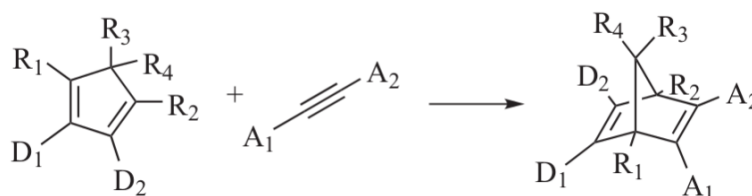
El objetivo principal de este trabajo es llevar a cabo el estudio de la viabilidad de sistemas derivados del azanorbornadieno como alternativa para el almacenamiento de energía solar, ya que hasta la fecha no se ha encontrado ningún ejemplo sobre ello en la bibliografía. Para llevar a cabo el estudio será necesario:

- Sintetizar una serie de azanorbornadienos, cuya estructura es similar a la del norbornadieno.
- Estudiar sus propiedades como sistemas moleculares de almacenamiento de energía solar térmica (MOST, Molecular Solar-Thermal Energy Storage).
- Analizar los resultados para comprobar la viabilidad del proceso.

4. ANTECEDENTES

4.1 Norbornadienos.

La síntesis de norbornadienos sustituidos se logra normalmente mediante una reacción de cicloadición Diels-Alder [4 + 2] (Esq. 4).^{23,25,44,45,46}



Esquema 4. Paso clave en la síntesis de norbornadienos sustituidos a través de la reacción de cicloadición Diels-Alder de un ciclopentadieno con un acetileno sustituido.
D = grupos dadores y A = grupos aceptores.

Los materiales de partida clave son derivados de ciclopentadieno y acetileno. La mejora de las propiedades fotofísicas se ha logrado utilizando dos estrategias diferentes: (i) modificación química del sistema mediante la introducción de agentes dadores y aceptores;^{24,26} (ii) el uso de sensibilizadores y otros agentes auxiliares de transferencia de energía intermolecular.^{24,26} Ambos enfoques han conducido a rendimientos cuánticos mejorados, y los espectros de absorción de los sistemas modificados muestran que son capaces de absorber en el rango visible con un inicio de absorción superior a 500 nm.^{20,24,26,43}

La Figura 3 resume algunos de los resultados que se han obtenido con los sistemas NQ dador-aceptor con las estructuras químicas, los rendimientos cuánticos y la longitud de onda para el inicio de la absorción de fotones. El inicio de la absorción se ve desplazado al rojo por la introducción de dadores y aceptadores con fuerza creciente. Los hallazgos de Yoshida²³ corroboran los resultados posteriores de Nagai, que empleó a varios otros dadores y aceptores.²⁵ Curiosamente, las propiedades prometedoras de los norbornadienos dadores-aceptores llevaron a investigaciones tempranas de la viabilidad de utilizar este sistema como medio de almacenamiento de energía para calefacción de viviendas.²³

⁴⁵ Nagai, T., Shimada, M., Ono, Y., Nishikubo, T. (2003). *Macromolecules*, 36, 1786–1792.

⁴⁶ Nagai, T., Fujii, K., Takahashi, I., Shimada, M. (2001). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 74, 1673–1678.

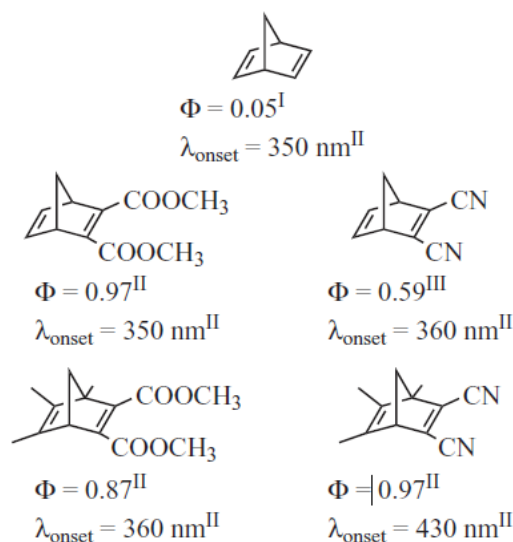
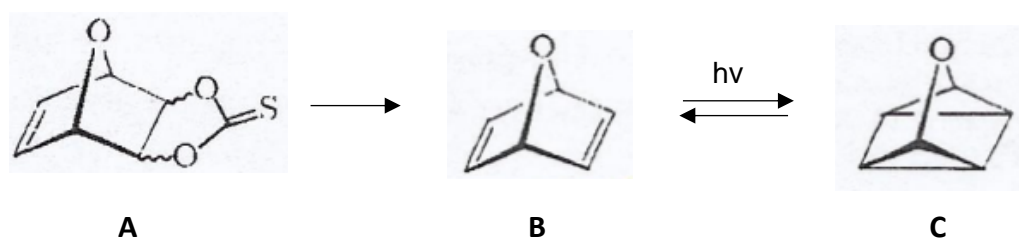


Figura 3. Diseño de sistemas NQ para introducir grupos dadores y aceptores. Valores tomados de las referencias: I (Dilling et al.⁴³), II (Harel et al.⁴²) y III (Yoshida²³).

4.2. Oxanorbornadienos

La mezcla de exo y endo-tiocarbonatos **A** se produce a partir de furano y carbonato de vinileno mediante una etapa de saponificación y una reacción con N,N'-tiocarbonildiimidazol (Esquema 5). Según Corey-Winter, la degradación de **A** se complica debido a la desintegración retro-Diels-Alder a furano y dioxolentona. Sin embargo, al calentar el exceso de fosfito de trietilo a 110 °C (conversión total después de aproximadamente 120 horas), la formación de **B** está favorecida sobre el furano en una relación de aproximadamente **3:1**. El compuesto **B** se separa por destilación y se purifica por filtración a través de una columna de SiO₂, obteniéndose un rendimiento del 60% aproximadamente. Tras la exposición a la luz en presencia de acetona ($\lambda > 280 \text{ nm}$, filtro de Pyrex), se produce una cicloadición $[2\pi + 2\pi]$ rápida y completa de **B** a **C** (3-oxacuadriciclano).⁴⁷



Esquema 5. Formación del oxanorbornadieno e isomerización fotoinducida y conversión inversa del sistema oxanorbornadieno (**B**) – oxacuadriciclano (**C**).

⁴⁷ Prinzbach, H. and Babsch, H. (1975). Angewandte Chemie, 87:772-773.

4.3. Azanorbornadienos

Este tipo de compuestos están disponibles mediante reacciones conocidas de Diels-Alder de alquinos o bencinos con pirrol. El azabicicloalqueno de la figura 4, por ejemplo, puede sintetizarse a partir de ácido antranílico (que se convierte in situ en bencino) y N-Boc-pirrol dando un buen rendimiento. Sin embargo, para los procesos MOST de almacenamiento de energía es más conveniente disponer de derivados lo menos sustituidos posible ya que de esta manera aumenta la diferencia de energía entre las dos especies isómeras.⁴⁸

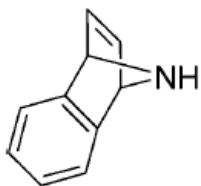


Figura 4. Estructura de un azanorbornadieno.

⁴⁸ Prenzel, A.H.G.P., Deppermann, N., Maison, W. (2006). Organic Letters, 8, pp.1681-1684.

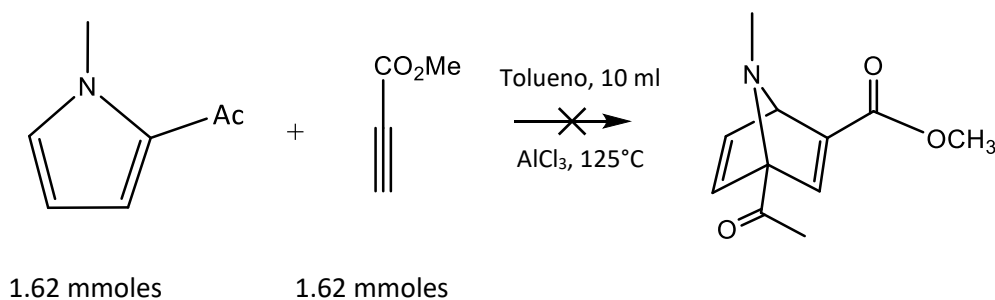
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se recoge la síntesis de los sistemas azanorbornadieno y su viabilidad como sistemas para el almacenamiento de energía solar térmica.

5.1 Síntesis de azanorbornadienos.

En primer lugar, se intentó la síntesis de diferentes sistemas azanorbornadieno empleando una reacción de Diels-Alder. Las condiciones más favorables para que la reacción transcurra adecuadamente implican la presencia de grupos dadores de electrones sobre el dieno y grupos que retiren carga del dienófilo. Para ello, se utilizaron diferentes dienos y dienófilos, variando la temperatura, los tiempos de reacción, el disolvente, el catalizador y la estequiometría de los reactivos, para así comprobar en qué condiciones se puede obtener el producto deseado.

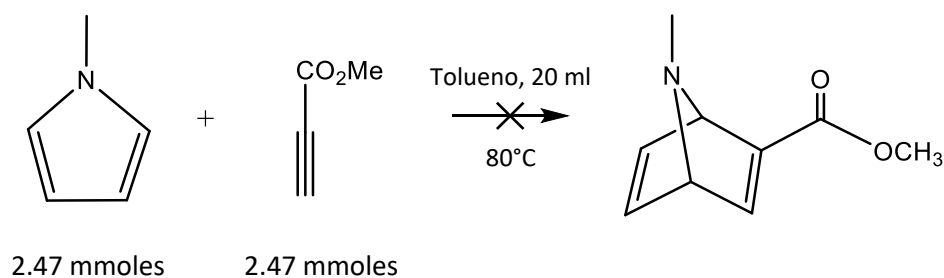
En la primera reacción llevada a cabo utilizamos como dieno el 2-acetil-1-metilpirrol. Este compuesto presenta una reactividad intermedia como dieno. Por una parte, presenta un grupo metilo (dador de electrones), que activa al nitrógeno, y el grupo acetilo (retira densidad electrónica), que desactiva al dieno. De esta manera se pretende que el dieno esté activado pero no en exceso, con el fin de evitar procesos de adiciones múltiples. Como dienófilo utilizamos el éster metílico del ácido acetilenocarboxílico, ya que tiene un grupo atractor de electrones que lo hace más reactivo en este tipo de procesos. Esta reacción se llevó a cabo utilizando tolueno como disolvente, a una temperatura de 125°C durante 5 días (Esquema 6), en los cuales añadimos un catalizador (tricloruro de aluminio) para acelerar la reacción. Finalmente, se realizó un RMN de ^1H del producto obtenido y se observó que el producto había polimerizado, por lo que se cambiaron las condiciones de reacción.



Esquema 6.

Se repitió la misma reacción a menos temperatura (80°C) para evitar la polimerización, y se realizó un RMN de ^1H del producto obtenido. En este caso se observó que la reacción no se había producido, obteniendo los reactivos de partida sin reaccionar, por lo que el paso siguiente se cambiaron los reactivos y las condiciones de reacción.

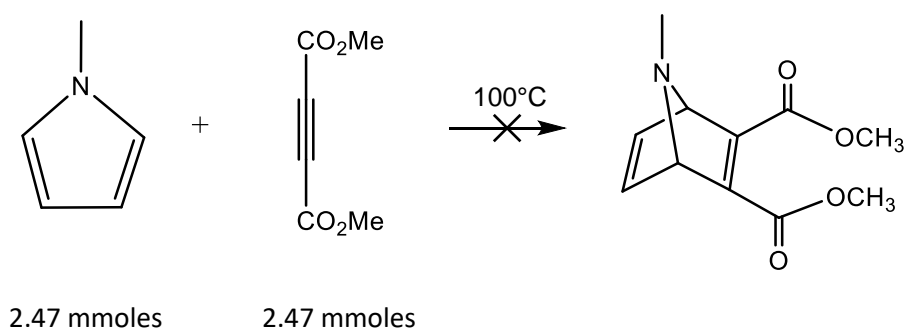
Para intentar mejorar la reactividad de la reacción, se utilizó el mismo dieno sin el grupo acetilo (1-metilpirrol) para hacerlo más reactivo, y se hizo reaccionar con el mismo dienófilo (éster metílico del ácido acetilenocarboxílico). La reacción se llevó a cabo durante 5 días a 80°C, utilizando tolueno como disolvente, y en proporciones 1:1 de los reactivos (Esquema 7).



Esquema 7.

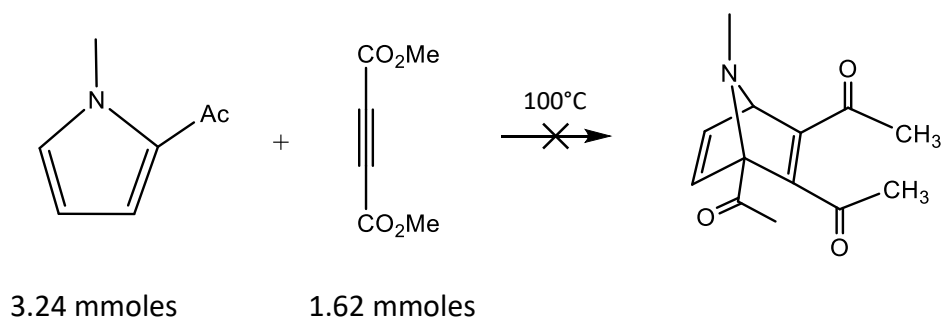
A los 5 días, se realizó un RMN de ^1H en el que observamos que no se había obtenido el producto deseado, por lo que cambiamos las condiciones de la reacción. Para ello, utilizamos una proporción 1:5 de los reactivos, descartamos la utilización del disolvente y dejamos la reacción en agitación y a reflujo durante 24h. Finalmente, se realizó un RMN de ^1H del bruto de reacción obtenido y tampoco se observó la formación del compuesto deseado.

Tras ver que no se obtenían los resultados deseados cambiamos el dienófilo y probamos a utilizar DMAD (acetilendicarboxilato de dimetilo) como dienófilo, ya que posee dos grupos éster que aumentan su reactividad. La reacción se llevó a cabo a 100°C , sin disolvente, durante 5 días (Esquema 8).



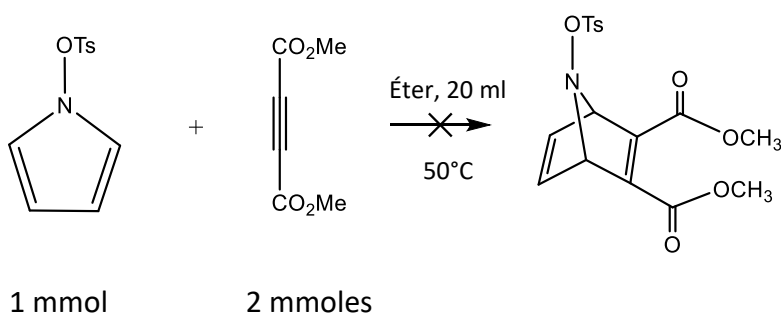
Esquema 8.

Hay que tener en cuenta que a lo largo de los días de reacción se fue añadiendo exceso del 1-metilpirrol, ya que el punto de ebullición de éste era próximo a 100°C y se evaporaba. Finalmente, se realizó un RMN de ^1H para comprobar si se había obtenido el producto deseado, pero no fue así. En este caso, observamos que la reacción era demasiado reactiva, ya que se observaba un proceso de polimerización, por lo que cambiamos el dieno por otro menos reactivo, como el 2-acetil-1-metilpirrol que utilizamos al principio, que posee un grupo acetilo atractor de electrones que disminuye su reactividad. La reacción se llevó a cabo a 100°C , sin disolvente, en proporciones 2:1 durante 7 días y 12h. Tras realizarle un RMN de ^1H al bruto de reacción obtenido, observamos que tampoco en este caso habíamos obtenido el producto deseado (Esquema 9).



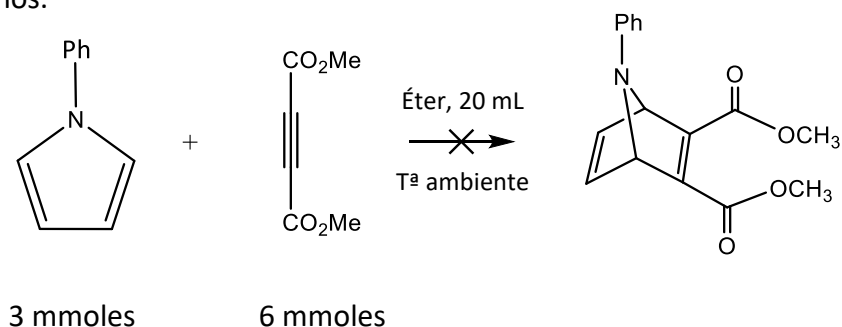
Esquema 9.

A continuación, decidimos probar con otro dieno que tuviera otro grupo dador de electrones, como es el caso del 1-tosilpirrol, pero en condiciones más suaves de temperatura. Como dienófilo seguimos utilizando el DMAD, pero en este caso cambiamos el disolvente a éter, bajamos la temperatura a 50°C y dejamos la reacción en agitación 7 días. Transcurrido este tiempo, realizamos un RMN de ^1H al bruto de reacción obtenido y observamos que no habíamos obtenido el producto que buscábamos (Esquema 10).



Esquema 10.

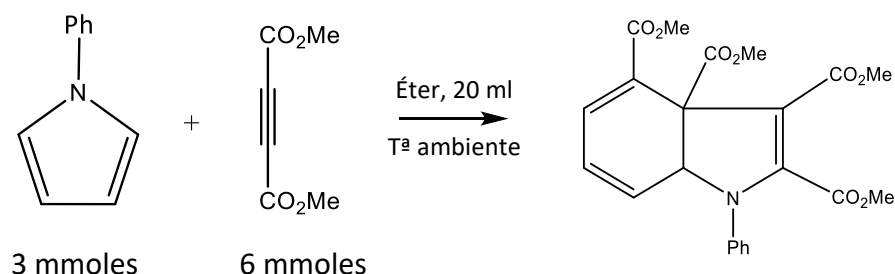
Como nuestros intentos de sintetizar un azanorbornadieno no salieron como esperábamos, decidimos seguir un procedimiento experimental descrito en la bibliografía,⁴⁹ aunque el rendimiento descrito para el proceso es del orden del 10%. Para ello, se disuelven 1-fenilpirrol y DMAD en 20 mL de éter y se deja a reflujo 7 días a temperatura ambiente (Esquema 11). Tras los 7 días, realizamos un RMN de ^1H al compuesto obtenido y observamos que no habíamos obtenido el producto que buscábamos.



Esquema 11.

⁴⁹ Lee, D.-H. (2016). *Asian Journal of Chemistry*, 28, pp. 185-188.

Sin embargo, en este caso sí que fuimos capaces de identificar el producto final. Una vez realizada la purificación por cromatografía de columna, el subproducto de la reacción no deseado resulto ser el 3a,7a-dihidro-1-fenilindol-2,3,3a,4-tetracarboxilato de tetrametilo (Esquema 12). Este producto es, precisamente, el producto principal descrito por estos autores.⁴⁹



Esquema 12.

Como se puede observar en la figura 5, en el espectro de RMN de ^1H aparecen las señales correspondientes a la formación de este compuesto:

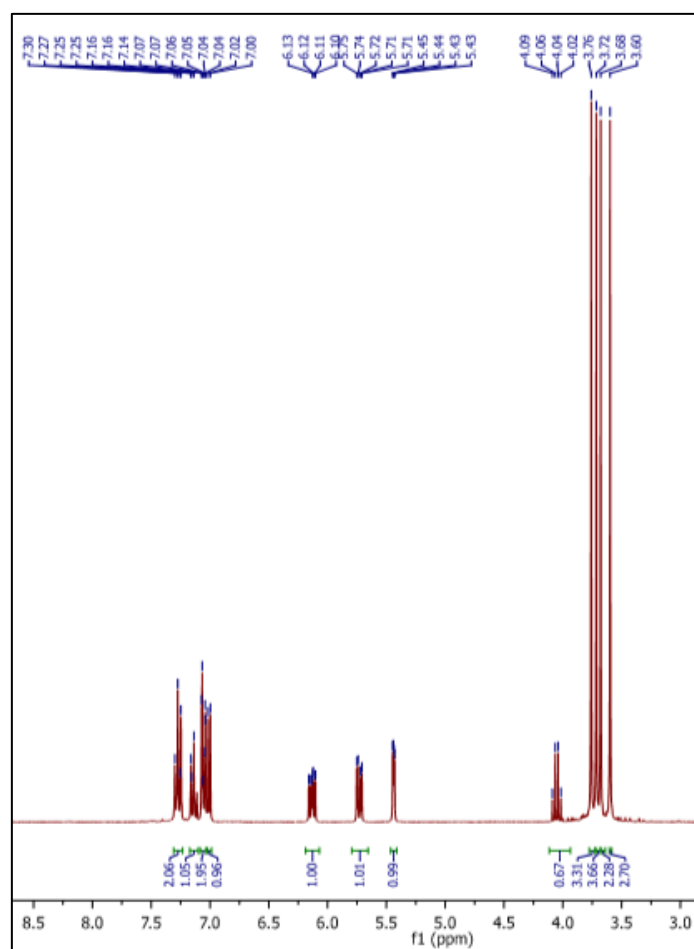
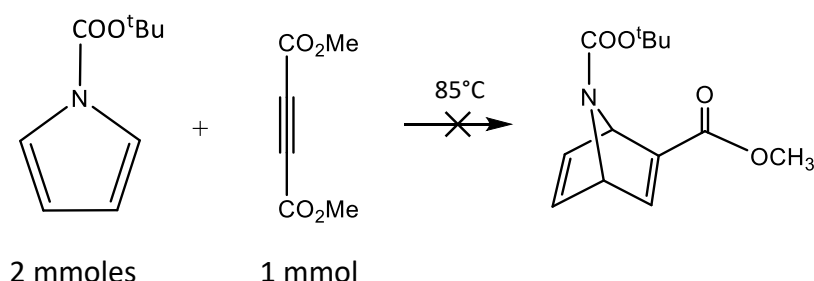


Figura 5. Espectro RMN de ^1H del 3a,7a-dihidro-1-fenilindol-2,3,3a,4-tetracarboxilato de tetrametilo.

⁴⁹ Lee, D.-H. (2016). *Asian Journal of Chemistry*, 28, pp. 185-188.

A partir del procedimiento experimental descrito en la bibliografía, modificamos las condiciones de reacción para intentar obtener así el producto que nos interesa. Para ello, calentamos la reacción a 50°C durante 24 horas sin disolvente utilizando una proporción 1:1 de los reactivos de partida. A continuación, realizamos un RMN de ^1H al bruto de reacción obtenido y observamos que no habíamos obtenido el producto que nos interesa.

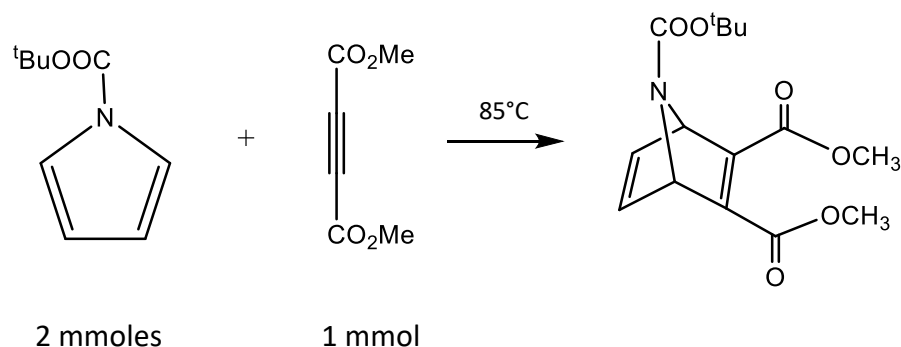
Teniendo en cuenta que todas las condiciones de reacción que se habían probado no habían dado resultado, volvimos a cambiar los reactivos. Para ello, utilizamos el éster metílico del ácido acetilencarboxílico como dienófilo, y un pirrol con un grupo éster como dieno (1-terc-butoxicarbonil-1-pirrol). La reacción se llevó a cabo a 85°C, sin disolvente, durante un día. A las 24 horas, realizamos un RMN de ^1H al compuesto obtenido y tampoco observamos la formación del producto que nos interesaba (Esquema 13).



Esquema 13.

A continuación, llevamos a cabo la misma reacción añadiendo 1 mL de tolueno como disolvente y la dejamos reaccionar durante 44 horas a 85°C. Finalmente, realizamos un RMN de ^1H al compuesto obtenido y no observamos la formación del producto esperado.

A la vista de los resultados obtenidos, se decidió realizar el mismo procedimiento experimental, pero utilizando el DMAD como dienófilo. Para ello, mezclamos ambos reactivos en proporciones 2:1 a 85°C, sin disolvente, durante 24 horas. Finalmente, realizamos un RMN de ^1H al bruto de reacción obtenido. En este caso, observamos que en estas condiciones sí se había formado el compuesto que buscábamos. Una vez realizada una purificación mediante cromatografía de columna (gel de sílice, hexano:acetato de etilo = 5:1), se procedió a su caracterización espectroscópica, RMN de ^1H y ^{13}C , y se realizó una espectrometría de masas exacta, con el fin de comprobar de manera inequívoca que se había sintetizado el compuesto deseado (Esquema 14).



Esquema 14.

5.2 Irradiación de azanorbornadienos.

Una vez realizada la síntesis del sistema azanorbornadieno, el paso siguiente consistió en llevar a cabo su irradiación para investigar la posibilidad de obtener el correspondiente azacuadriciclano, así como su viabilidad como sistema para el almacenamiento de energía solar térmica.

Como paso previo, es imprescindible realizar un espectro UV del azanorbornadieno, con el fin de conocer el intervalo de longitudes de onda más adecuado para su irradiación. A la vista del espectro UV-Vis representado en la Figura 6, las condiciones óptimas son la irradiación con luz UV, utilizando un filtro Pyrex, que corta la radiación a 290 nm.

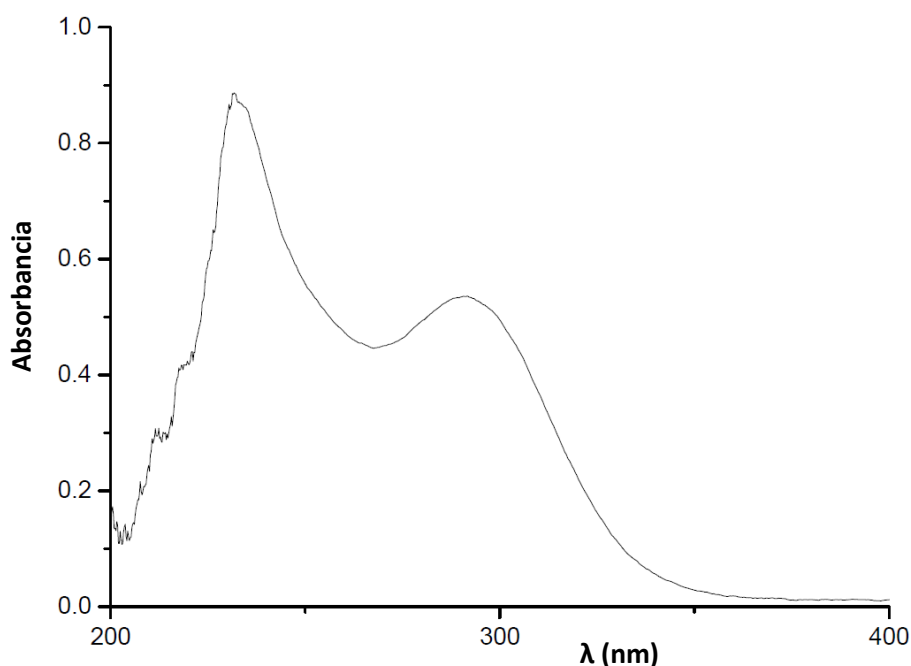
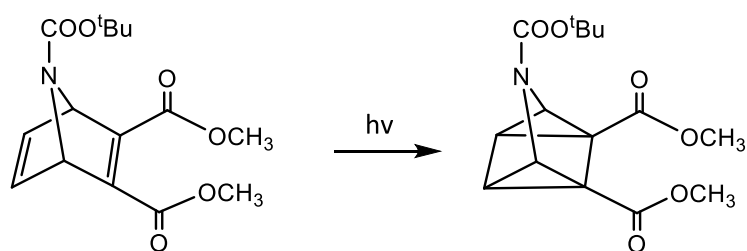


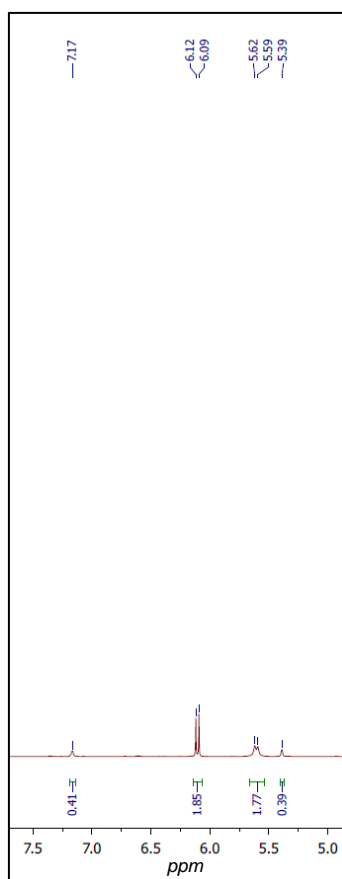
Figura 6. Espectro UV-Vis del azanorbornadieno de partida.

En el procedimiento de irradiación, se preparó un tubo de RMN con 0,1 mmoles de nuestro compuesto y 0,6 mL de acetonitrilo deuterado, irradiando durante 1 hora con una lámpara de UV de 400W, a través de filtro Pyrex. En el Esquema 15 se muestra la reacción que se quiere conseguir, que consiste en un proceso de cicloadición [2+2], inducida por la luz UV.



Esquema 15.

Transcurrido el tiempo de irradiación, se realizó un RMN de ^1H y se comprobó que las señales observadas no eran compatibles con el azacuadriciclano que esperábamos. Lo más significativo era la aparición de señales en la zona del espectro donde aparecen las señales correspondientes a dobles enlaces, ausentes en el producto esperado (Figura 7). Posteriormente, irradiamos el compuesto durante 6 horas más y tampoco se observó la formación del cuadriciclano.

Figura 7. Espectro de RMN de ^1H en la zona entre 5 y 8 ppm.

A la vista de los resultados obtenidos, realizamos el espectro UV-Vis del compuesto sintetizado. Como se observa en la Figura 8, el espectro del compuesto presenta un desplazamiento de la absorción a mayores longitudes de onda, lo que tampoco es compatible con la formación del azacuadriciclano, presentando máximos de absorción

en 350 y en 250 nm, ya que la menor presencia de dobles enlaces debería inducir un desplazamiento de la absorción a menores longitudes de onda.

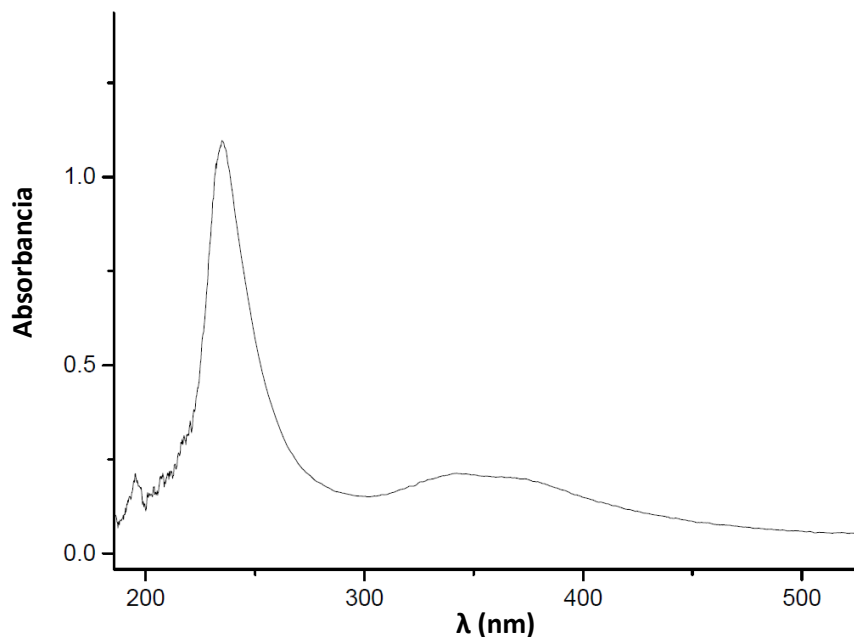
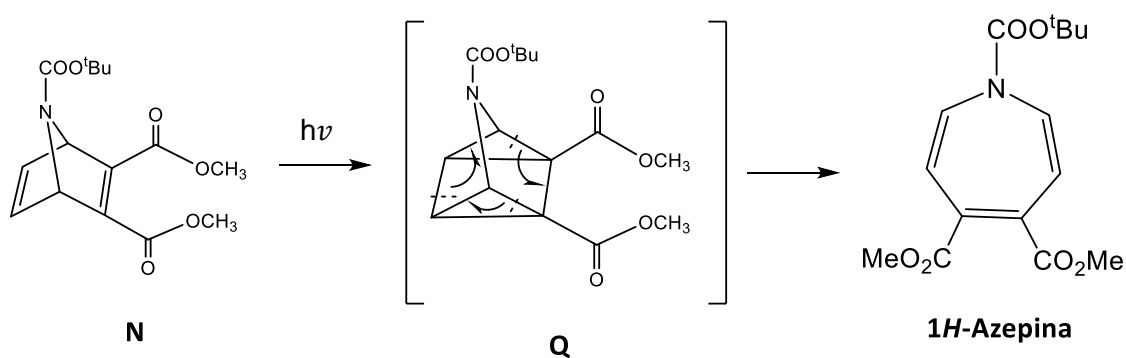


Figura 8. Espectro UV-Vis en Acetonitrilo ($4 \cdot 10^{-4}$ M) después de irradiar el compuesto.

Consultando en la bibliografía,⁵⁰ observamos que el compuesto que se ha podido formar es una 1H-azepina. La formación de este sistema se puede explicar mediante una reacción inicial de adición [2+2] de los dos dobles enlaces del azanorbornadieno, inducido por la luz UV, con formación del sistema azacuadriciclano, seguido de una posterior reacción de retro-cicloadición [2+2+2], favorecida vía térmica, con formación del derivado de 1H-azepina (Esquema 16). Esto se puede racionalizar si tenemos en cuenta la liberación de tensión que supone la apertura del azacuadriciclano y la estabilidad del derivado de 1H-azepina.



Esquema 16.

⁵⁰ Prinzbach, H., Kaupp, G., Fuchs, R., Joyeux, M., Kitzing, R., Markert, J. (1973). *Chemische Berichte*, 106, 3824 - 3849.

6. CONCLUSIONES

A partir del trabajo realizado se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. Se ha logrado sintetizar un sistema azanorbornadieno poco sustituido optimizando las condiciones de reacción.
2. Se ha estudiado la viabilidad del azanorbornadieno sintetizado como sistema MOST para el almacenamiento de energía solar térmica.
3. Se ha demostrado de manera indirecta la formación del azacuadriciclano resultante de la reacción de cicloadición [2+2] del azanorbornadieno, inducida por luz UV.
4. Como consecuencia de la poca estabilidad térmica del azacuadriciclano formado, se ha observado su evolución hasta un derivado de 1*H*-azepina como consecuencia de una reacción de retro-cicloadición [2+2+2], por lo que este sistema no es viable para el almacenamiento de energía solar térmica.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Síntesis de sistemas azanorbornadiénicos.

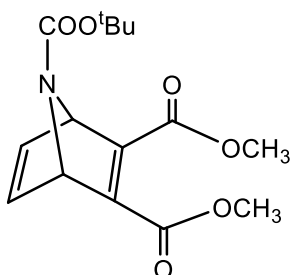
El procedimiento general de las distintas reacciones descritas en el apartado de resultados y discusión se indica a continuación. Se disuelve el correspondiente pirrol junto con el acetileno (DMAD o propiolato de metilo) en 10-20 mL de disolvente (tolueno o éter). Se añade un agitador magnético a la mezcla y se calienta a 50-100°C. La reacción se mantiene a reflujo y en agitación durante aproximadamente 5-7 días, siguiendo su evolución por cromatografía de capa fina. En algunos casos, se ha eliminado la utilización de disolvente y se ha dejado la reacción a reflujo y en agitación durante 24 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la disolución resultante se evapora a presión reducida y se seca en la bomba de vacío, si es necesario. El residuo obtenido se purifica por cromatografía de columna utilizando el eluyente adecuado (mezclas de hexano/acetato de etilo), obteniéndose así el compuesto final.

A continuación, se proporciona la información estructural y el procedimiento experimental de los compuestos obtenidos:

- **Compuesto 1:**

7-(terc-butil)-2,3-dimetil-(1R,4S)-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno-2,3,7-tricarboxilato



Aspecto: aceite marrón

Fórmula química: C₁₅H₁₉NO₆

Masa molecular: 309.32 g/mol

Rendimiento: 32.2%.

Procedimiento experimental:

En un matraz redondo se disuelve 1-tercbutoxicarbonil-1-pirrol (334.4 mg, 2 mmoles) junto con DMAD (142.1 mg, 1 mmol) y se añade un agitador magnético. El matraz se tapa con papel de aluminio y la reacción se calienta a 85°C y se mantiene bajo agitación y a reflujo en condiciones de atmósfera inerte durante 24 horas. Se sigue su evolución por cromatografía de capa fina. Una vez transcurrido este tiempo, la disolución resultante se evapora a presión reducida y se seca en la bomba de vacío, si es necesario. El residuo obtenido se purifica por cromatografía de columna utilizando como eluyente hexano:acetato de etilo = 5:1. Finalmente, se obtiene el **compuesto 1** (100.0 mg, 0.323 mmoles).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.12 (s, 2H); 5.44 (s, 2H); 3.81 (s, 6H); 1.40 (d, J = 1.5 Hz, 9H) ppm.

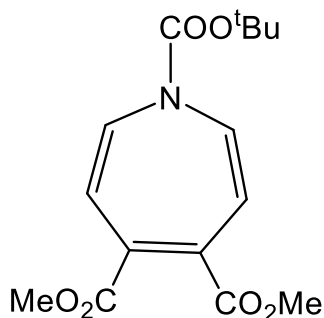
^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 163.28; 153.95; 152.22; 142.85; 81.44; 77.58; 69.27; 52.32; 28.06 ppm.

UV: λ 330, 290 nm.

Masa Exacta ESI (+) ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_6 + \text{H}^+$): calculada 310.1291 g/mol; medida 310,1287.

- **Compuesto 2:**

1-(terc-butil)-4,5-dimetil-1H-azepina-1,4,5-tricarboxilato



Aspecto: aceite naranja

Fórmula química: $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_6$

Masa molecular: 309,32 g/mol

Procedimiento experimental:

Se prepara un tubo de RMN con el **compuesto 1** (0.1 mmoles) y acetonitrilo deuterado (0.6 mL). A continuación, se irradia el tubo con luz UV de 400W utilizando un filtro Pyrex durante 1 hora. Se deja a temperatura ambiente durante 14 horas y se observa cómo ha evolucionado la reacción. Se vuelve a irradiar el compuesto durante 6 horas más. Finalmente, se obtiene el **compuesto 2**.

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 6.11 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 5.61 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 1.50 (s, 9H).

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 166.65; 151.67; 136.73; 115.31; 82.27; 52.24; 27.26 ppm.

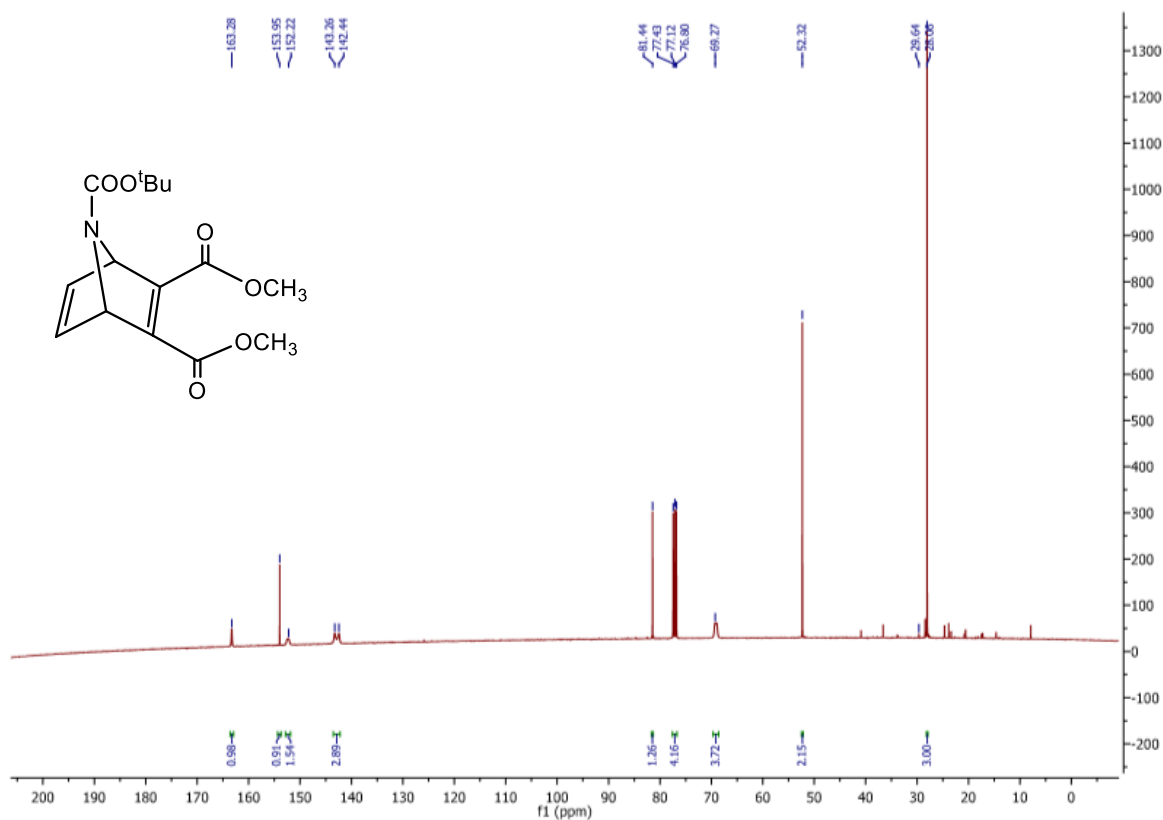
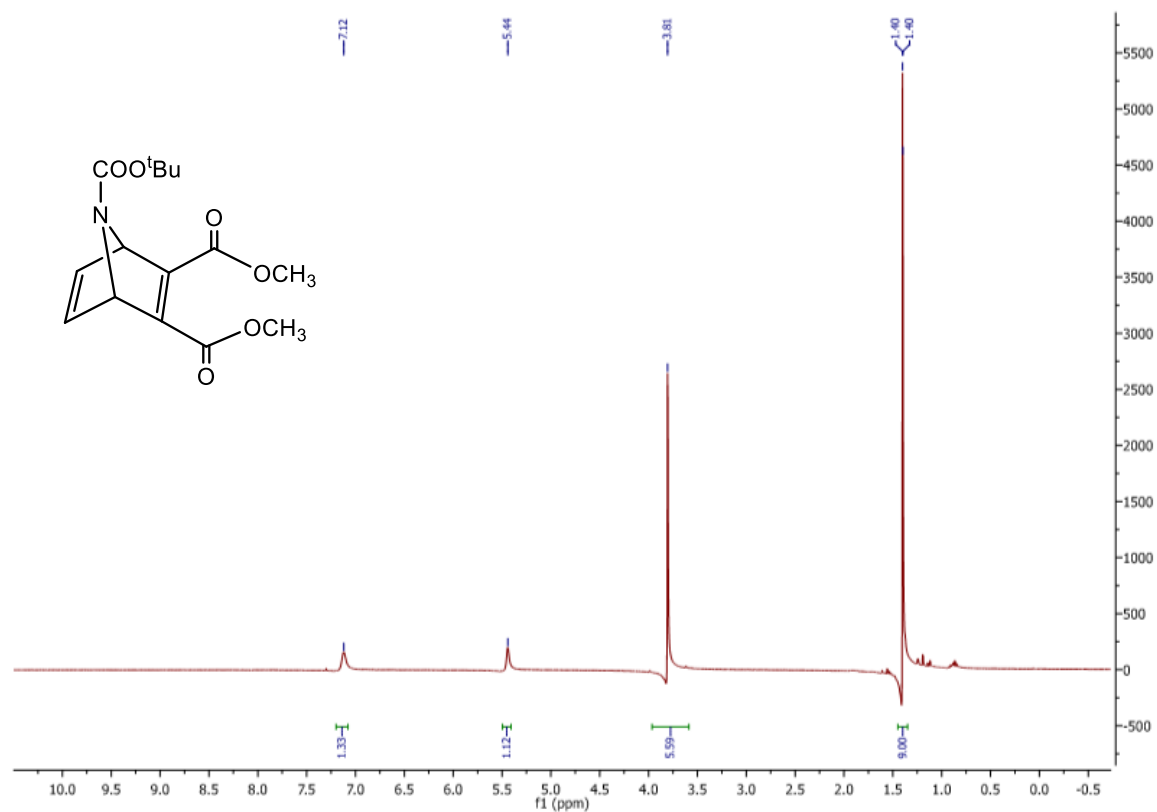
UV: λ 350, 250 nm.

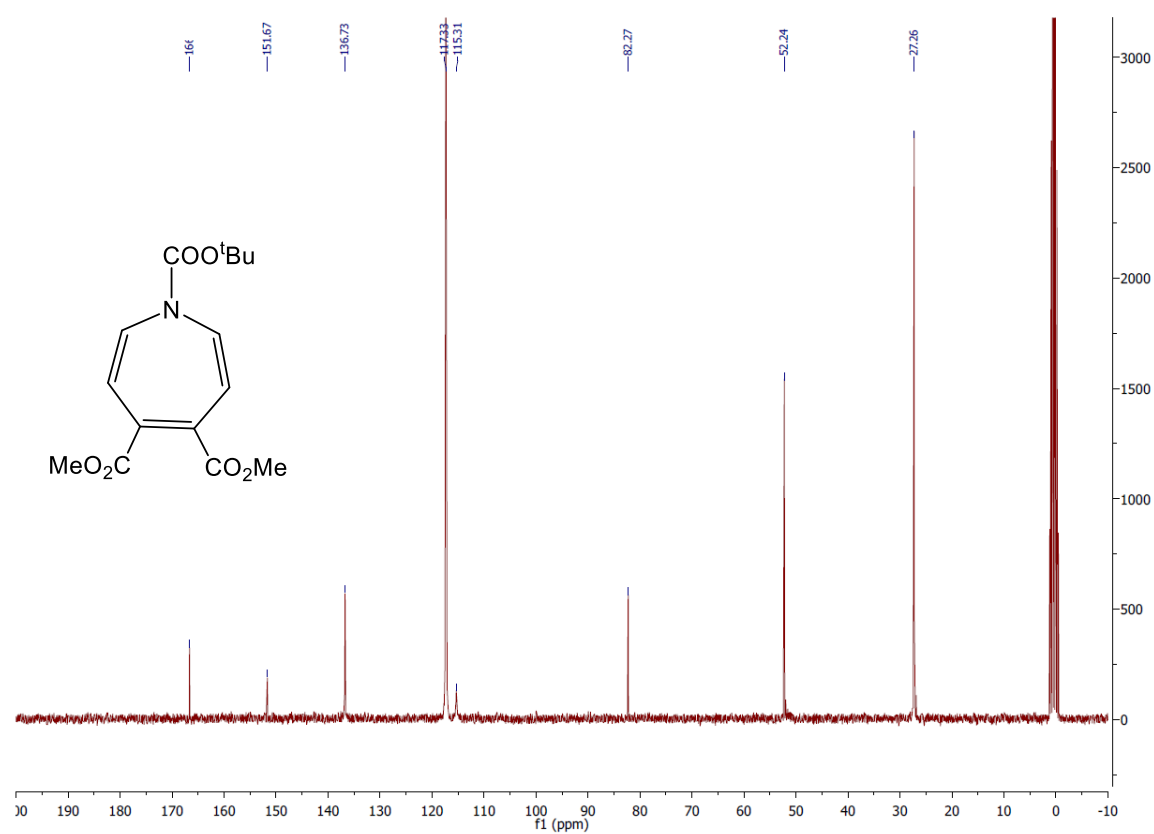
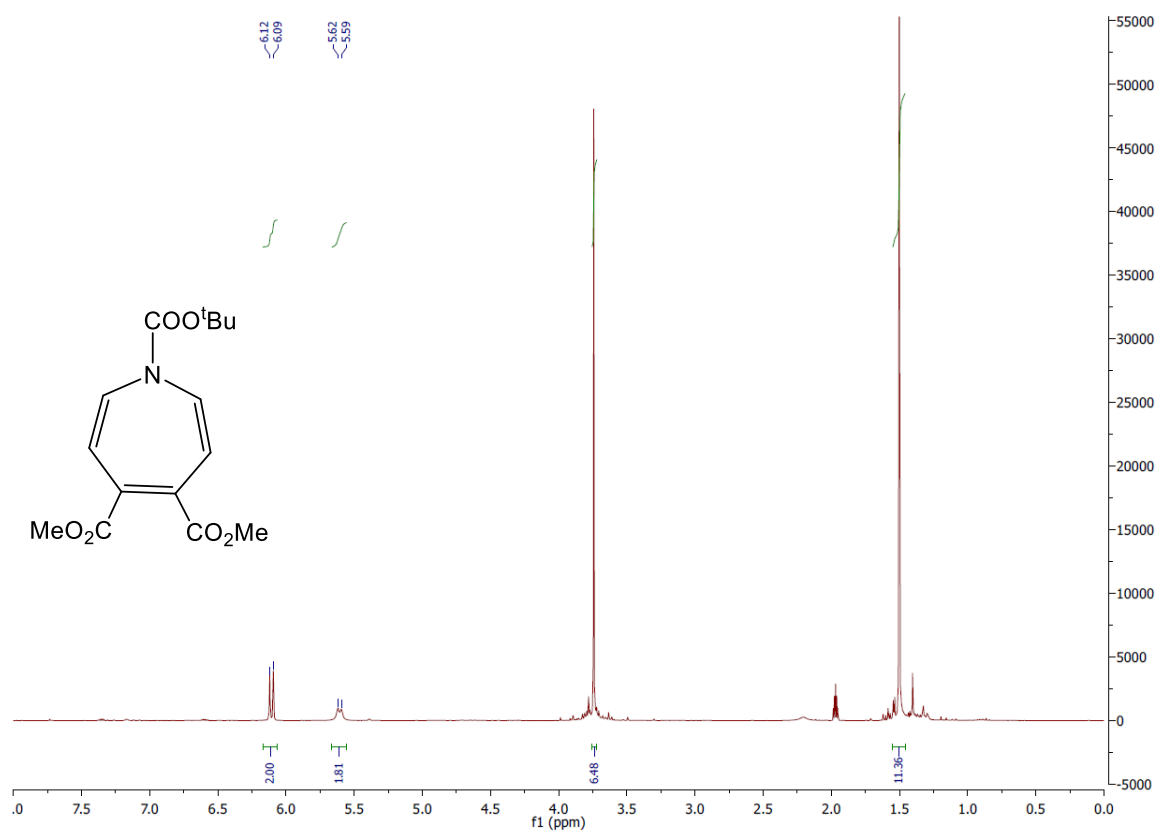
Masa EM-ES(+): 310 (M+1).

8. ANEXO

8.1 RMN.

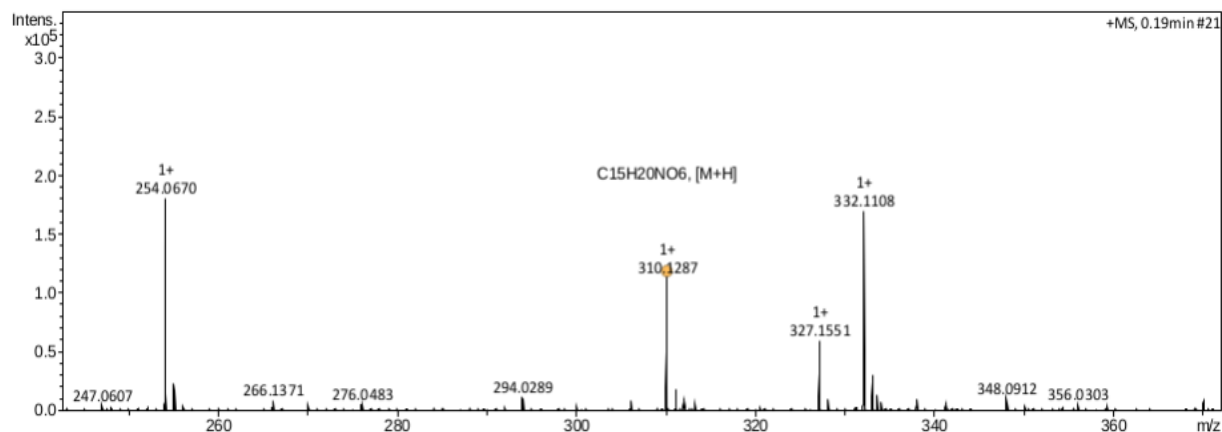
• Compuesto 1:



• **Compuesto 2:**

8.2 Espectros de Masas.

- **Compuesto 1:**



- **Compuesto 2:**

